

## 明 細 書

ポジ型感光性樹脂組成物、ポジ型感光性ドライフィルム及びパターン形成方法

### 技 術 分 野

- 5     本発明は、新規なポジ型感光性樹脂組成物、ポジ型感光性ドライフィルム及びパターン形成方法に関する。

### 背 景 技 術

- 従来、ポジ型感光性樹脂組成物は、無公害、省資源、省エネルギー、高生産効  
10   率等の優れた特色を持つことから、塗料、インキ、接着剤、レジスト材、刷版材、情報記録材料、レリーフ像作製材料等として広く使用されている。

- ポジ型感光性樹脂組成物は、露光部と未露光部に生じる溶解度の違いを利用して各種用途に使用されている。従来、該組成物の露光に使用される可視光線の発  
光スペクトルの波長は、例えば、488 nm、532 nm等の波長が一般的に使  
15   用されている。しかし、従来の該樹脂組成物には、可視光線、特に480 nm以上の波長の可視光線を、露光に使用する場合、感光性が十分でないという欠点があり、そのため、例えば、レジストパターン被膜の形成において、シャープなパターンが形成できなかった。

### 発 明 の 開 示

20   本発明の目的は、波長480 nm以上の可視光線に対して十分な感光性を有する新規なポジ型感光性樹脂組成物及びポジ型感光性ドライフィルムを提供することにある。

- 本発明の他の目的は、上記樹脂組成物又はドライフィルムを用いたパターン形  
25   成方法を提供することにある。

本発明の更に他の目的及び特徴は、以下の記載により明らかにされるであろう。

本発明は、以下のポジ型感光性樹脂組成物、ポジ型感光性ドライフィルム及びパターン形成方法を提供するものである。

1. (A) ポジ型感光性樹脂、

(B) 光酸発生剤及び

(C) 波長 480 nm 以上の可視光に対して光増感能を有するベンゾピラン環縮合化合物である光増感剤

を含有するポジ型感光性樹脂組成物。

5 2. ポジ型感光性樹脂 (A) が、酸不安定基でブロックされた、現像液に対して溶解性の官能基を有する樹脂である上記項 1 に記載の組成物。

3. 上記官能基が、水酸基である上記項 2 に記載の組成物。

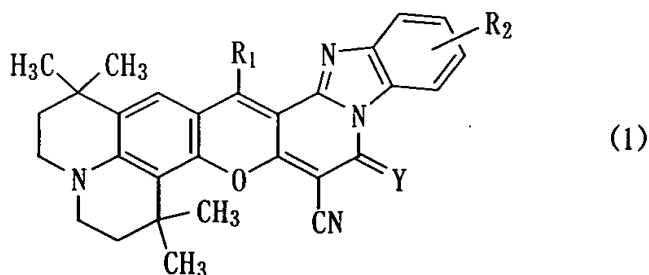
4. ポジ型感光性樹脂 (A) が、カルボキシル基及び／又はヒドロキシフェニル基を有する樹脂 (a) であり、且つこれにエーテル結合含有オレフィン性不飽

10 和化合物 (b) を併用する上記項 1 に記載の組成物。

5. 上記樹脂 (a) 100 重量部に対して、上記不飽和化合物 (b) 約 5 ～ 150 重量部を併用する上記項 4 に記載の組成物。

6. 光酸発生剤 (B) の使用割合が、上記樹脂 (A) 100 重量部に対して、約 0.1 ～ 40 重量部である上記項 1 に記載の組成物。

15 7. 光増感剤 (C) が、一般式 (1)



20 (式中、R<sub>1</sub>は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボキシル基又はカルボン酸エステル基を、R<sub>2</sub>は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、スルホキシ基又はハロゲン原子を、YはNH又はOを、それぞれ示す。) で表されるベンゾピラン環縮合化合物である

25 上記項 1 に記載の組成物。

8. 光増感剤 (C) の使用割合が、上記樹脂 (A) 及び光酸発生剤 (B) の合計量 100 重量部に対して、約 0.1 ～ 10 重量部である上記項 1 に記載の組成物。

9. (D) 有機酸エステル (c) 及び／又は架橋炭素環骨格を有し、該架橋炭

素環上に水酸基が結合しており且つその水酸基が結合している炭素原子の隣接位の炭素原子に一般式（２）



（式中、 $\text{R}_5$ は、アシル基、脂肪族炭化水素基、多環芳香族炭化水素基又は複素環基を示す。）で表されるスルホネート基を有する架橋炭素環化合物（d）である光酸増殖剤を、更に含有する上記項１に記載の組成物。

- 10 10．有機溶剤系樹脂組成物である上記項１に記載の組成物。
- 11 11．水性樹脂組成物である上記項１に記載の組成物。
- 12 12．支持フィルムの表面に、上記項１に記載のポジ型感光性樹脂組成物を塗装、乾燥して、ポジ型感光性樹脂層を形成してなるポジ型感光性ドライフィルム。
- 13 13．（１）基材上に、上記項１に記載のポジ型感光性樹脂組成物を塗装、乾燥して、ポジ型感光性樹脂被膜を形成する工程、
- 14 （２）該樹脂被膜上に、所望のパターンが得られるように可視光線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射する工程、
- 15 （３）次いで、照射部のポジ型感光性樹脂被膜を現像処理により除去してレジストパターン被膜を形成する工程を含むことを特徴するパターン形成方法。
- 16 14．（１'）基材上に、上記項１２に記載のポジ型感光性ドライフィルムを、該フィルムの感光性樹脂層が接するように張り付けることによって、ポジ型感光性樹脂被膜を形成し、必要に応じて該ドライフィルムの支持フィルムを剥離する
- 20 工程、
- 21 （２）該被膜上に、所望のパターンが得られるように可視光線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射する工程、
- 22 （３'）次いで、該ドライフィルムの支持フィルムを剥離していない場合はこれを剥離した後、照射部のポジ型感光性樹脂被膜を現像処理により除去してレジスト
- 25 トパターン被膜を形成する工程を含むことを特徴するパターン形成方法。

本発明者は、前記従来技術の欠点を解消すべく鋭意研究を重ねた結果、波長480nm以上の可視光線に対して光増感能を有するベンゾピラン環縮合化合物を光増感剤として使用することにより、上記欠点が解消できることを見出した。上記本発明は、かかる新知見に基づいて、完成されたものである。

### ポジ型感光性樹脂組成物

本発明ポジ型樹脂組成物は、(A) ポジ型感光性樹脂、(B) 光酸発生剤及び  
 (C) 波長480nm以上の可視光に対して光増感能を有するベンゾピラン環縮  
 5 合化合物である光増感剤を含有するものである。

本発明で使用するポジ型感光性樹脂(A)は、光照射により光酸発生剤(B)  
 から発生した酸により、分解する樹脂である。より具体的には、該樹脂は、酸に  
 より、例えば、樹脂が切断されて低分子量となったり、樹脂に酸基が付与されて  
 極性が変化したり、溶解性物質に変化したりし、これにより水性現像液又は有機  
 10 溶剤現像液に対して分散性又は溶解性を示すようになる樹脂である。該溶解性物  
 質としては、例えば、(ポリ) p-ヒドロキシスチレン等を挙げることができる。

ポジ型感光性樹脂(A)としては、従来から公知のポジ型感光性樹脂であれば、  
 特に制限なしに使用することができる。代表例として、下記(i)及び(ii)の樹脂  
 を例示できる。

15 (i) 光照射光によって光酸発生剤から発生した酸を触媒として、樹脂に脱離反  
 応を連鎖的に生じさせて、照射部と未照射部との溶解性を変化させることを利用  
 する、化学増幅系感光性樹脂。このような樹脂としては、特開平4-226461号公報、  
 米国特許第4,491,628号公報、特開昭59-45439号公報、特開昭63-250642号公報、  
 "Polymers in Electronics" Davidson T.編集、ACS Symposium Series 242, Am  
 20 erican Chemical Society, Washington D.C., 1984, P11、N.Hayashi, T.Ueno, M.  
 Toriumi, etc, ACS Polym. materials Sci. Eng., 61, 417(1989)等に記載されたもの  
 を使用できる。

(ii) 加熱により溶剤やアルカリ水溶液に対して不溶性の架橋被膜を形成し、更  
 に光照射により光酸発生剤から発生する酸により架橋構造が切断されて、照射部  
 25 が有機溶剤やアルカリ水溶液に対して可溶性となるメカニズムを利用する、ポジ  
 型感光性樹脂。このような樹脂としては、特開平6-295064号公報、特開平6-308  
 733号公報、特開平6-313134号公報、特開平6-313135号公報、特開平6-313136号  
 公報、特開平7-146552号公報等に記載されたものを使用できる。

上記(i)のポジ型感光性樹脂(A)としては、酸不安定基でブロックされた、

現像液に対して溶解性の官能基を有する樹脂が好ましい。この現像液に対して溶解性を有する官能基としては、水酸基、カルボキシ基等を挙げることができる。

- この樹脂は、その官能基を酸不安定基でブロックして、現像液に対して不溶性としたものであり、光照射により光酸発生剤から発生する酸により、酸不安定基  
5 が解離され、現像液に対する溶解性を復元するものである。

- 上記官能基である水酸基（ $-OH$ 基）をブロックする酸不安定基（ $-OR$ の $R$ 基）としては、例えば、 $t$ -ブトキシカルボニル基（ $t$ - $BOC$ 基）、 $t$ -ブトキシ基、 $t$ -ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基、 $iso$ -プロポキシカルボニル基等が包含される。水酸基を有する  
10 樹脂としては、上記作用を発揮するものであれば特に制限されないが、通常、フェノール性水酸基を有する樹脂が好適である。

- 該酸不安定基としては、特に、 $t$ - $BOC$ 基及び $t$ -ブトキシ基が好ましい。  
この基でブロックされた樹脂としては、例えば、ポリ（ $t$ -ブトキシカルボニルオキシスチレン）；ポリ（ $t$ -ブトキシカルボニルオキシ- $\alpha$ -スチレン）；ポリ（ $t$ -ブトキシスチレン）； $t$ -ブトキシカルボニルオキシスチレン、 $t$ -ブ  
15 トキシカルボニルオキシ- $\alpha$ -スチレン、 $t$ -ブトキシスチレン等の重合性モノマーとその他の重合性モノマーとの共重合体等が挙げられる。その他の重合性モノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリル酸の炭素数1～24個のアルキル又はシクロアルキルエステル、マレイミド、スルホン等が挙げられる。

- 20 例えば、上記 $t$ - $BOC$ 基でブロックされたポリ（ $t$ -ブトキシカルボニルオキシスチレン）について説明すると、光酸発生剤から発生した酸により $t$ - $BOC$ 基が分解してイソブテンと炭酸ガスが脱離して水酸基を有するポリスチレンに変化することにより樹脂の極性が変化（高くなる）することにより現像液（アルカリ水溶液）に対する溶解性が向上する性質を有している。

- 25 また、上記現像液に対して溶解性の官能基であるカルボキシ基（ $-COOH$ 基）をブロックする酸不安定基（ $-COOR'$ の $R'$ 基）としては、 $t$ -ブチル基が好ましい。この基でブロックされた樹脂としては、例えば $t$ -ブチル基を有するカルボン酸エステル誘導体等が挙げられる。

前記(ii)のポジ型感光性樹脂（A）としては、カルボキシ基及び／又はヒド

ロキシフェニル基を有する樹脂（a）であり、且つこれにエーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物（b）を併用することが好ましい。

カルボキシル基及び／又はヒドロキシフェニル基を含有する樹脂（a）、エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物（b）及び光酸発生剤（B）を含有する

5 組成物は、液状又は固体状である。

上記樹脂（a）がカルボキシル基及びヒドロキシフェニル基の両方の基を有する場合は、これらの基が同一樹脂分子中に有された単独樹脂でも良く、又カルボキシル基含有樹脂とヒドロキシフェニル基含有樹脂との混合樹脂であっても良い。

カルボキシル基含有樹脂（a-1）としては、例えば、カルボキシル基含有ア  
10 クリル系樹脂、カルボキシル基含有ポリエステル系樹脂等が挙げられる。

上記樹脂（a-1）は、一般に約500～約100,000、特に約1,500～30,000の数平均分子量を有していることが好ましく、又カルボキシル基を樹脂1kg当たり約0.5～10モル、特に約0.7～5モル有していることが好ましい。

15 ヒドロキシフェニル基含有樹脂（a-2）としては、例えば、1官能若しくは多官能フェノール化合物、アルキルフェノール化合物、又はこれらの混合物とホルムアルデヒド、アセトン等のカルボニル化合物との縮合物；p-ヒドロキシスチレン等のヒドロキシフェニル基含有不飽和単量体と必要に応じてその他の重合性不飽和単量体との共重合体等が挙げられる。その他の重合性モノマーとしては、  
20 例えば、メチル（メタ）アクリル酸の炭素数1～24個のアルキル又はシクロアルキルエステル、マレイミド、スルホン等が挙げられる。

上記樹脂（a-2）は、一般に約500～約100,000、特に約1,500～30,000の数平均分子量を有していることが好ましく、又ヒドロキシフェニル基を樹脂1kg当たり約1.0モル以上、特に約2～8モル有しているこ  
25 とが好ましい。

また、樹脂（a-1）と樹脂（a-2）とを混合して使用する場合には、両者を重量比で90/10～10/90の割合で混合することが好ましい。

カルボキシル基及びヒドロキシフェニル基を有する樹脂（a-3）としては、例えばカルボキシル基含有重合性不飽和単量体、ヒドロキシフェニル基含有重合

- 性不飽和単量体及び必要に応じてその他の重合性不飽和単量体の共重合体；ヒドロキシ安息香酸類、没食子酸、レゾルシン酸等とホルムアルデヒドとを反応して得られるフェノール樹脂；ヒドロキシ安息香酸類、没食子酸、レゾルシン酸等とフェノール、ナフトール類、レゾルシン、カテコール等との混合物をホルムアルデヒドと反応して得られるフェノール樹脂等が挙げられる。

- 上記カルボキシル基含有重合性不飽和単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸、マレイン酸等が挙げられる。ヒドロキシフェニル基含有重合性不飽和単量体としては、例えばヒドロキシスチレン等が挙げられる。その他の重合性不飽和単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等のアクリル酸の炭素数1～12のアルキルエステル、スチレン等の芳香族化合物、（メタ）アクリロニトリル等の含窒素不飽和単量体等が挙げられる。

- 上記樹脂（a-3）は、一般に約500～約100,000、特に約1,500～30,000の数平均分子量を有していることが好ましく、カルボキシル基を樹脂1kg当たり約0.5～10モル、特に約0.7～5モル有していることが好ましく、又ヒドロキシフェニル基を樹脂1kg当たり約1.0モル以上、特に約2～8モル有していることが好ましい。

- エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物（b）は、1分子中に、一般式（3）



- （式中、Aはビニル基、1-プロペニル基又は1-ブテニルのオレフィン性不飽和基を示し、R''はエチレン、プロピレン、ブチレン等の炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を示す。）で表される不飽和エーテル基を少なくとも1個、好ましくは2～4個含有する低分子量又は高分子量の化合物である。また、該化合物（b）は、一般式（3）の不飽和エーテル基を、分子末端に有していることが好ましい。

該化合物（b）の具体例としては、例えば、ポリフェノール化合物又はポリオール類とハロゲン化アルキル不飽和エーテルとの縮合物；ポリイソシアネート化

合物とヒドロキシアルキル不飽和エーテルとの反応物等が挙げられる。特に、ポリフェノール化合物とハロゲン化アルキル不飽和エーテルとの縮合物及び芳香環をもつポリイソシアネート化合物とヒドロキシアルキル不飽和エーテルとの反応物が、エッチング耐性、形成されるパターンの精度等の観点から好適である。

- 5    上記ポリフェノール化合物としては、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノール樹脂等を挙げることができる。ポリオール類としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール等を挙げることができる。ハロゲン化アルキル不飽和エーテルとしては、例えばクロロエチルビニル
- 10   エーテル等を挙げることができる。ポリイソシアネート化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等を挙げることができる。

該化合物（b）の使用割合は、樹脂（a）100重量部に対して、通常約5～150重量部、好ましくは約10～100重量部の範囲である。

- 15   カルボキシル基及び／又はヒドロキシフェニル基を含有する樹脂（a）、エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物（b）、及び光酸発生剤（B）を含有する組成物から形成された被膜は、加熱により、カルボキシル基及び／又はヒドロキシフェニル基と不飽和エーテル基との付加反応により架橋して、有機溶剤やアルカリ水溶液に対して不溶性となる。次いで、この被膜を光照射し、更に照射後
- 20   加熱すると、酸発生剤（B）から発生した酸の触媒作用で架橋構造が加水分解反応により切断されて照射部が該溶剤やアルカリ水溶液に対して再び可溶性となる。従って、この組成物は、ポジ型感光性樹脂組成物である。

- 上記酸加水分解反応をスムーズに進行させるには、水分が存在することが望ましい。このため上記組成物中に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリ
- 25   コール、メチルセルロース、エチルセルロース等の親水性高分子化合物を含有させておくことによって、形成される被膜中に上記反応に必要な水分を容易に取り込ませるようにすることができる。親水性高分子化合物の添加量は、通常、樹脂（a）100重量部に対して一般に20重量部以下、好ましくは0.1～10重量部の範囲内とするのが適当である。



本発明ポジ型感光性樹脂組成物における光酸発生剤（B）は、露光により酸を発生する化合物であり、この発生した酸を触媒として、樹脂を分解させるものである。光酸発生剤としては、従来から公知のものを使用することができ、例えば、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、セレンウム塩等のオニウム塩類；鉄-アレン錯体；シラノール-金属キレート錯体；トリアジン化合物；ジアジドナフトキノン化合物；スルホン酸エステル；スルホン酸イミドエステル；ハロゲン系化合物等を使用することができる。

これらの化合物の内、好ましいものは、オニウム塩類、スルホン酸イミドエステル等である。また、これら以外に特開平7-146552号公報、特願平9-289218号公報に記載された光酸発生剤も使用することができる。

上記ヨードニウム塩としては、具体的には、ジフェニルヨードニウム、ジトリルヨードニウム、フェニル（p-アニシル）ヨードニウム、ビス（m-ニトロフェニル）ヨードニウム、ビス（p-クロロフェニル）ヨードニウム等のヨードニウムのクロリド、ブロミド又はホウフッ化塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアルセネート塩等を挙げるることができる。

スルホニウム塩としては、具体的には、トリアリールスルホニウム塩、ジアルキル-4-ヒドロキシスルホニウム塩等を挙げるることができる。

ホスホニウム塩としては、具体的には、トリアリールホスホニウム塩等を挙げるることができる。

スルホン酸エステルとしては、具体的には、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリメシレート、o-ニトロベンジルトシレート、2,5-ジニトロベンジルトシレート、N-トシルフタル酸イミド、 $\alpha$ -シアノベンジリデントシルアミン、p-ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート等を挙げるることができる。

スルホン酸イミドエステルとしては、具体的には、イミドスルホネート等を挙げるることができる。

シラノール-金属キレート錯体としては、具体的には、シラノールアルミニウム錯体等を挙げるることができる。

また、光酸発生剤の市販品としては、例えば、サイラキュアUVI-6970、

- サイラキュアUVI-6974、サイラキュアUVI-6990、サイラキュアUVI-6950（以上、米国ユニオンカーバイド社製、商品名）、イルガキュア261（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名）、SP-150、SP-170（以上、旭電化工業（株）製、商品名）、CG-24-61（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名）、DAICAT-11（ダイセル化学工業社製、商品名）、CI-2734、CI-2758、CI-2855（以上、日本曹達社製、商品名）、PI-2074（ローヌプーラン社製、商品名、ペンタフルオロフェニルボレートトルイルクミルヨードニウム塩）、FFC509（3M社製、商品名）、BBI102、NAI-105（以上、みどり化学社製、商品名）等が挙げられる。

光酸発生剤（B）は、前記樹脂（A）と混合して使用しても、樹脂（A）に結合して使用しても良い。

- 前記樹脂（A）の樹脂骨格中に、光酸発生剤（B）が組み込まれた樹脂としては、例えば、露光により樹脂が酸基を発生し、これによりアルカリ現象が可能となるものが挙げられる。かかる樹脂としては、例えば、イオン形成基を有するアクリル樹脂等にナフトキノンジアジドスルホン酸類をスルホン酸エステル結合を介して結合させた樹脂（特開昭61-206293号公報、特開平7-133449号公報等参照）が挙げられる。この樹脂は、光照射によりキノンジアジド基が光分解してケテンを経由してインデンカルボン酸を生成するものである。

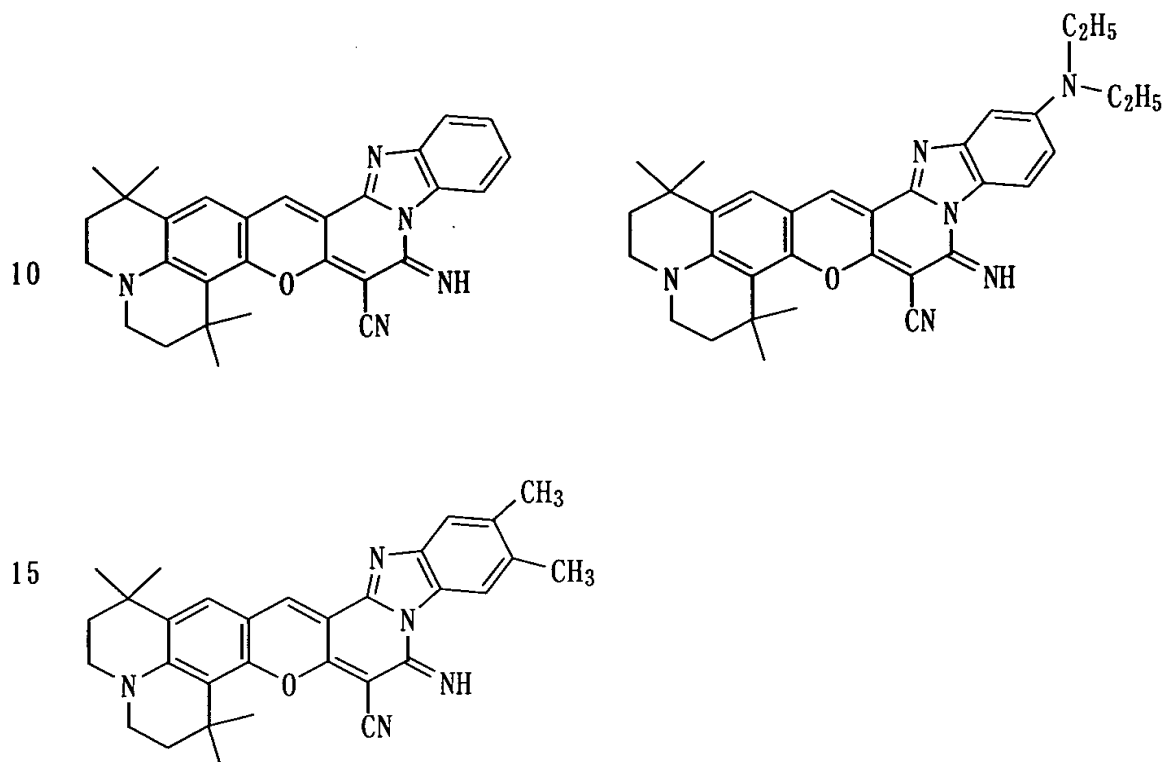
- 光酸発生剤（B）の使用割合は、ポジ型感光性樹脂（A）100重量部に対して、通常約0.1～40重量部、特に約0.2～20重量部の範囲であることが好ましい。

- 本発明組成物で使用する光増感剤（C）は、波長480nm以上の可視光に対して光増感能を有するベンゾピラン環縮合化合物である。該化合物としては、前記一般式（1）で表されるベンゾピラン環縮合化合物が好ましい。

一般式（1）において、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>で示されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素等が挙げられる。R<sub>1</sub>で示されるカルボン酸エステル基としては、エチルカルボキシル基、ブチルカルボキシル基、オクチルカルボキシル基、4-ブチルフェニルカルボキシル基、4-ヘキシルシクロヘキシルカルボキシル基等が挙げられ

る。R<sub>2</sub>で示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。R<sub>2</sub>で示されるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

上記一般式（１）のベンゾピラン環縮合化合物の具体例としては、例えば、下記化合物等が挙げられる。



また、本発明において、上記光増感剤（C）以外に、必要に応じてその他の光増感色素を配合しても良い。その他の光増感色素としては、例えば、チオキサンテン系、キサンテン系、ケトン系、チオピリリウム塩系、ベーススチリル系、メロシアニン系、3-置換クマリン系、3, 4-置換クマリン系、シアニン系、アクリジン系、チアジン系、フェノチアジン系、アントラセン系、コロネン系、ベンズアントラセン系、ペリレン系、メロシアニン系、ケトクマリン系、フマリン系、ボレート系等の光増感色素が挙げられる。ボレート系光増感色素としては、例えば特開平5-241338号公報、特開平7-5685号公報、特開平7-225474号公報等に挙げられたものを使用することができる。

本発明組成物における光増感剤（C）の使用割合は、樹脂（A）及び光酸発生剤（B）100重量部に対して約0.1～10重量部、特に約0.3～5重量部

の範囲であることが好ましい。

本発明組成物においては、必要に応じて、更に光酸増殖剤（D）を含有させることができる。

光酸増殖剤（D）としては、有機酸エステル（c）及び架橋炭素環骨格を有し、

- 5 該架橋炭素環上に水酸基が結合しており且つその水酸基が結合している炭素原子の隣接位の炭素原子に一般式（2）



（式中、 $\text{R}_5$ は、アシル基、脂肪族炭化水素基、多環芳香族炭化水素基又は複素環基を示す。）で表されるスルホネート基を有する架橋炭素環化合物（d）が好ま

- 10 しい。一般式（2）において、 $\text{R}_5$ で示される脂肪族炭化水素基としては、鎖状又は環状（架橋炭素環状を含む）のアルキル基及びアルケニル基が包含される。脂肪族炭化水素基の炭素数は、通常、1～12、好ましくは1～8である。多環芳香族炭化水素基としては、ナフチル基、ビフェニル基、ナフチルメチル基等が包含される。また、複素環基は、単環又は多環構造のものであることができ、その
- 15 複素環基には、従来公知の各種の複素環化合物から誘導されるものが包含される。これらの脂肪族炭化水素基、多環芳香族炭化水素基及び複素環基は、ハロゲン、炭化水素オキシ基、アミノ基、置換アミノ基等の置換基を有していてもよい。

上記アシル基の具体例としては、例えば、ホルミル、アセチル、ベンゾイル、シンナモイル等が挙げられる。脂肪族炭化水素基及び多環芳香族炭化水素基の具

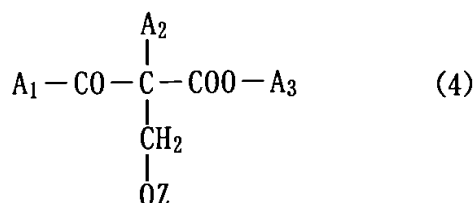
20 体例としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル等のアルキル基；ビニル、プロペニル、アリル等のアルケニル基；シクロヘキシル、シクロオクチル、ビスシクロ炭化水素基、トリシクロ炭化水素基等のシクロアルキル基；ナフチル、ナフチルメチル、ビフェニル等のアリール基又はアリールアルキル基；並びにこれら各基の置換体が挙げられる。前記複素環基の具体例としては、

- 25 各種の複素環化合物、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ベンゾフラン、チオナフテン、インドール、カルバゾール等の1つのヘテロ原子を含む五員環化合物とその縮合環化合物、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール等の2つのヘテロ原子を含む五員環化合物とその縮合環化合物、ピラン、ピロン、クマリン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン等の1つのヘテロ原子を含む六

員環化合物とその縮合環化合物、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、フタルジン等の2つのヘテロ原子を含む六員環化合物とその縮合環化合物等から誘導された各種のものが挙げられる。

- これらの光酸増殖剤(D)は、光酸発生剤(C)と組合せて用いることにより、
- 5 光照射により、光酸発生剤から酸が遊離し、この酸が酸増殖剤を分解して遊離酸を生成し、この生成した遊離酸が更に酸増殖剤を分解して遊離酸を生成する。このようにして、光照射により、酸増殖剤が連鎖的に分解し、多数の遊離酸分子を生成させるものである。

- 有機酸エステル(c)は、比較的強い酸の残基で置換された化合物であって、
- 10 光酸発生剤の存在下で容易に脱離して新たに酸を発生する化合物である。すなわち、該エステル(c)は、光酸発生剤から生じた酸によって分解し、再び酸(以下、一般式でZOHと記す。)を発生する。一反応で1つ以上の酸が増えており、反応の進行に伴って加速的に酸濃度が増加することにより、組成物の感光速度が飛躍的に向上する。この発生する酸(ZOH)の酸強度としては、酸解離定数
- 15 (pKa)が3以下であり、さらに2以下であることが好ましい。これよりも弱い酸であれば、酸触媒による脱離反応を引き起こすことができない。この酸であるZOHとしては、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、フェニルホスホン酸等を挙げることができる。
- 20 本発明における酸増殖剤(D)の第1の例としては、一般式(4)で表される有機酸エステル化合物を挙げることができる。



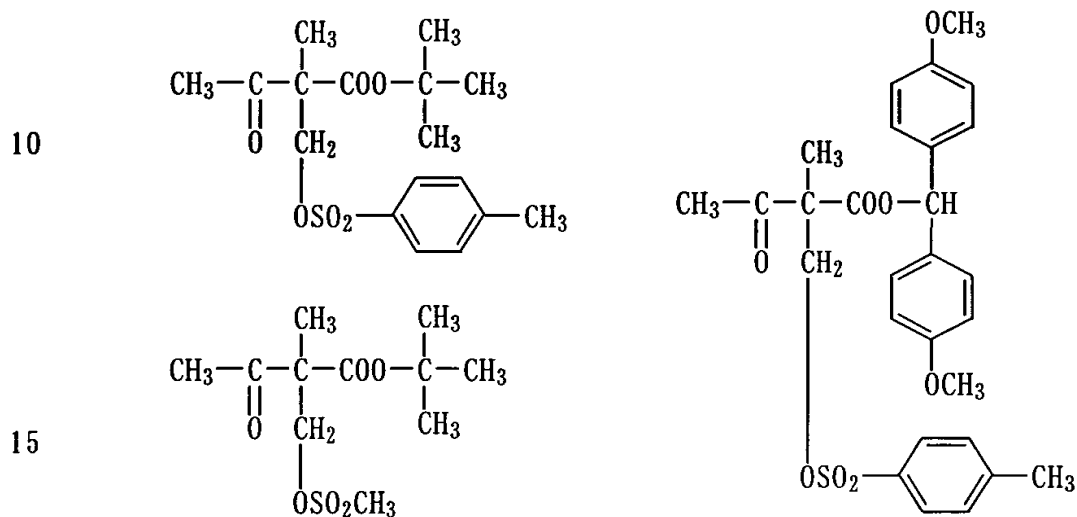
25

(式中、A<sub>1</sub>は炭素原子数1～6のアルキル基又はアリール基を示し、A<sub>2</sub>は炭素原子数1～6のアルキル基を示し、A<sub>3</sub>はビス(p-アルコキシフェニル)メチル基、2-アルキル-2-プロピル基、2-アリール-2-プロピル基、シクロヘキシル基又はテトラヒドロピラニル基を示し、ZはpKaが3以下であるZOHで表

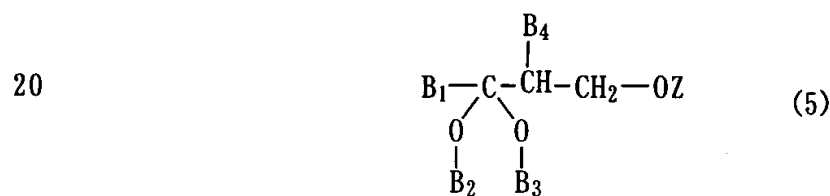
される酸の残基を示す。))。

一般式(4)において、 $A_1$ 及び $A_2$ はで示される炭素原子数1~6のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等を挙げることができる。 $A_1$ で示されるアリール基としては、例えばフェニル基等を挙げることができる。

- 5 一般式(4)の化合物に酸が作用すると、エステル基が分解してカルボン酸となり、さらに脱カルボン酸を起こすことによって酸( $ZOH$ )が脱離するものである。該化合物の具体例を以下に示す。



第2の例としては、一般式(5)で表されるアセタール又はケタール基を有する有機酸エステルを挙げることができる。

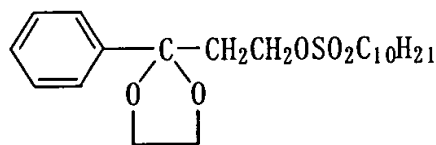
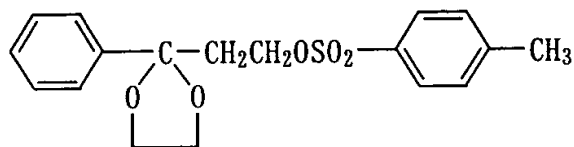


- (式中、 $Z$ は $pK_a$ が3以下である $ZOH$ で表される酸の残基を示し、 $B_1$ は水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、 $B_2$ 及び $B_3$ はメチル基、エチル基又は $B_2$ と $B_3$ が結合してエチレン若しくはプロピレン基を示し、 $B_4$ は水素原子又はメチル基を示す。))。
- 25

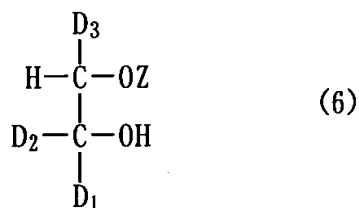
一般式(5)において、 $B_1$ で示されるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等を挙げることができる。また、 $B_1$ で示されるアリール基としては、例えばフェニル基等を挙げることができる。

一般式（５）の化合物は、酸の作用でアセタール又はケタールが分解して、 $\beta$ -アルデヒド又はケトンとなり、これから  $ZOH$  が容易に脱離する。具体例を以下に示す。

5



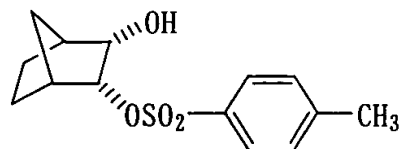
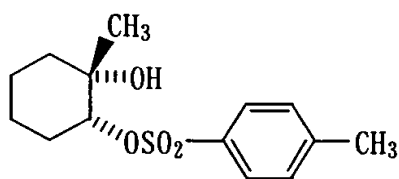
- 10 第３の例としては、一般式（６）で表される有機酸エステルを挙げることができる。



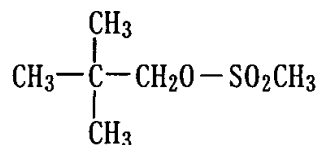
15

（式中、 $Z$ は $pK_a$ が３以下である $ZOH$ で表される酸の残基を示し、 $D_1$ 及び $D_3$ は炭素原子数１～６のアルキル基又は $D_1$ と $D_3$ が結合して脂環状構造を形成するアルキレン若しくは置換アルキレン基を示し、 $D_2$ は水素原子、炭素原子数１～６のアルキル基又はアリール基を示す。）。

- 20 一般式（６）において、 $D_1$ 、 $D_2$ 及び $D_3$ で示される炭素原子数１～６のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等を挙げることができる。 $D_1$ と $D_3$ が結合して脂環状構造を形成するアルキレン又は置換アルキレン基としては、例えばヘプチレン基等を挙げることができる。また、 $D_2$ で示されるアリール基としては、例えばフェニル基等を挙げることができる。
- 25 一般式（６）の化合物は、酸触媒によって水酸基が脱離してカルボカチオンを形成し、水素移動をしてから $ZOH$ を発生するものと推定される。具体例を以下に示す。

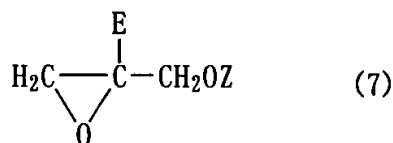


5



第4の例としては、一般式(7)で表されるエポキシ環を有する有機酸エステルを挙げることができる。

10

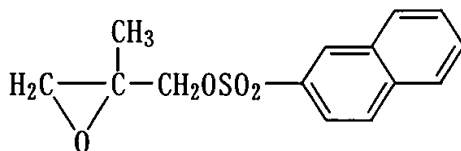
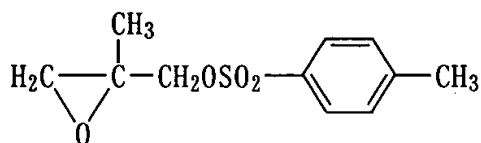


(式中、ZはpKaが3以下であるZOHで表される酸の残基を示し、Eは炭素原子数1～6のアルキル基又はフェニル基を示す。)

15 一般式(7)において、Eで示される炭素原子数1～6のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等を挙げることができる。

一般式(7)の化合物に酸が作用するとエポキシ環の開環が起こり、β-炭素にカチオンが形成され、水素移動の結果として有機酸が発生するものと推定される。具体例を以下に示す。

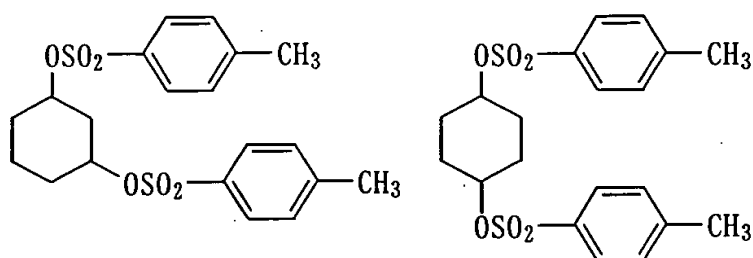
20



25

その他の有機酸エステル化合物(c)としては、単官能のものとしてシス-3-(p-トルエンスルホニルオキシ)-2-ピナノールが、多官能のものとして下記化合物等が挙げられる。





5

有機酸エステル化合物 (c) は、酸が作用しない限り室温で安定に存在する。該化合物が酸触媒の存在下で分解するためには、一定の酸強度が必要となるが、 $pK_a$  で 3 以下であり、さらに好ましくは 2 以下であることが好ましい。 $pK_a$  3 を越える弱い酸であれば、酸増殖剤の反応を引き起こすことができない。

- 10 光増殖剤 (D) である架橋炭素環化合物 (d) は、架橋炭素環骨格を有し、該架橋炭素環上に水酸基が結合しており且つその水酸基が結合している炭素原子の隣接位の炭素原子に前記一般式 (2) で表されるスルホネート基を有する化合物である。

- 上記化合物 (d) は、酸触媒反応によって分解して再び酸 ( $R_1SO_3H$ ) を発生する。一回の反応で 1 つの酸が増えて、反応の進行に伴って加速度的に酸が増加する。発生した酸自体が自己分解を誘起するために、ここで発生する酸強度は酸解離定数  $pK_a$  として、3 以下、特に 2 以下であることが望ましい。これより弱い酸であれば、自己分解を引き起こすことができない。このような反応によって遊離される酸 ( $R_1SO_3H$ ) として、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロ
- 20 パンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、ヘプタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸、カンファースルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、p-ブロモベンゼンスルホン酸、p-ニトロベンゼンスルホン酸、2-チオフェンスルホン酸、
- 25 1-ナフタレンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸等をあげることができる。

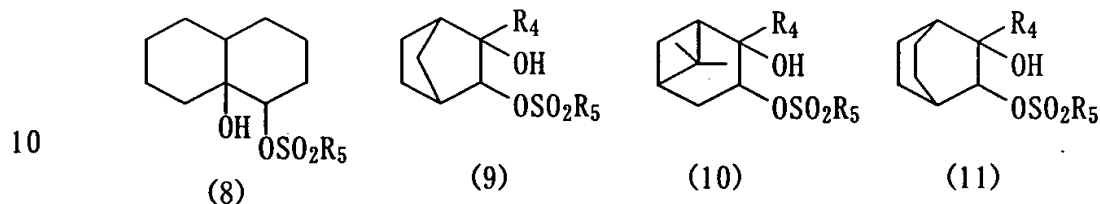
該化合物 (d) である酸増殖剤は、光酸発生剤から発生する酸の存在下に加熱することにより連鎖的に分解させることができる。

該化合物 (d) である酸増殖剤は、架橋炭素環骨格構造を有することを特徴とする。このようなものには、複数の炭素環、通常、2~6 個、好ましくは 2~3

個の炭素環を有する架橋炭素環が包含される。また、この架橋炭素環には、置換基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数 1～6、好ましくは 1～3 の低級アルキル基、又は二重結合等の不飽和結合を有していてもよい。このような架橋炭素環は、その分子内に架橋結合が存在し、分子が剛直化されたもの

5 であり、熱安定性の向上した酸増殖剤を与える。

該化合物 (d) である酸増殖剤の好ましいものとして、下記一般式 (8) ～ (11) で表されるものを挙げることができる。



上記各一般式において、 $R_5$ は前記と同じ意味を示し、 $R_4$ は水素原子、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を示す。脂肪族炭化水素基には、鎖状又は環状 (架橋環状を含む) のアルキル基又はアルケニル基が包含され、芳香族炭化水素基には、アリール基やアリールアルキル基が包含される。それらの脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基はハロゲン原子やアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基等の置換基を有していてもよい。

15

前記脂肪族炭化水素基の炭素数は 1～12、好ましくは 1～8 である。芳香族炭化水素基は、単環又は多環構造であることができる。 $R_4$ は脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基であるのが好ましい。

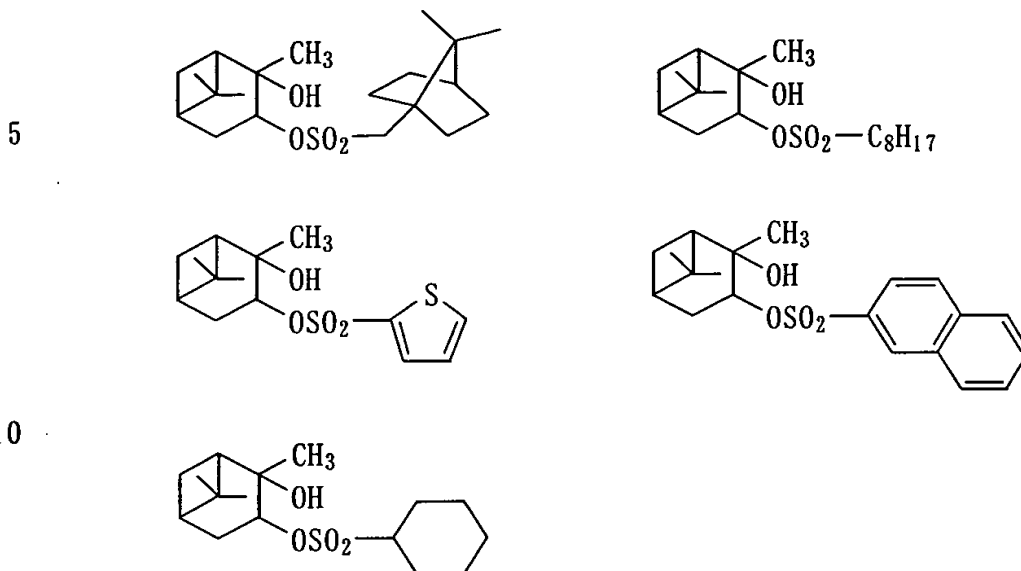
20

上記アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等を、アルケニル基としては、例えばプロペニル基等を、アリール基としては、例えばフェニル基等を、ハロゲン原子としては、例えばフッ素、塩素等を、それぞれ挙げるができる。

25 一般式 (8) のビシクロ化合物 (デカリン誘導体) は、その 1, 6 位に架橋結合を有している。また、一般式 (9) 及び (11) のビシクロ化合物はその 1, 4 位に架橋結合を有している。また、一般式 (10) のビシクロ化合物はその 1, 3 位に架橋結合を有している。従って、これらのビシクロ化合物において、そのシクロヘキサン環のコンホメーション変化は高度に抑制され、その環構造は剛

直性を示す。

一般式(10)の化合物の具体例を以下に示す。



- 本発明の組成物においては、必要に応じて、有機溶剤又は水性現像液に対する
- 15 溶解性を、促進又は抑制できるその他の樹脂を含有させることができる。これにより、組成物の溶解性を調整することができる。かかる樹脂としては、水又は有機溶剤に不溶性又は溶解性若しくは分散性を示す各種の樹脂を使用できる。具体的には、例えば、フェノール系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、酢酸ビニル樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂
- 20 及びこれらの2種以上の混合物又は変性物等が挙げられる。

- また、本発明の組成物においては、必要に応じて、形成される被膜に適当な可撓性、非粘着性等を付与するために、フタル酸エステル等の可塑剤、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂等を添加することができる。更に、本発明の組成物には、必要に応じて、流動性調節剤、染料、顔料等の着色剤等を添加してもよい。
- 25 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、常法により、各成分を混合することにより、調製することができる。この際、必ずしも、溶媒を使用する必要はない。

本発明の有機溶剤系ポジ型感光性樹脂組成物は、常法により、各成分を、ケトン類、エステル類、エーテル類、セロソルブ類、芳香族炭化水素類、アルコール類、ハロゲン化炭化水素類等の各種有機溶剤に、溶解又は分散させることにより、

調製できる。有機溶剤系組成物の固形分濃度は、通常、1～50重量%程度とするのが適当である。

- また、本発明の水性ポジ型感光性樹脂組成物は、常法により、各成分を、水に溶解又は分散させることによって調製できる。この際、水に、水性有機溶剤を併用することもできる。該樹脂組成物の水溶化又は水分散化は、組成物に含まれる樹脂中のカルボキシル基又はアミノ基をアルカリ又は酸で中和することによって行われる。水性組成物の固形分濃度は、通常、1～50重量%程度とするのが適当である。

## 10 ポジ型感光性ドライフィルム

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、ポジ型感光性ドライフィルムとして、使用することができる。

本発明のポジ型感光性ドライフィルムは、支持フィルムの表面に、ポジ型感光性樹脂組成物を塗装、乾燥して、ポジ型感光性樹脂層を形成してなるものである。

- 15 支持フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、低密度ポリエチレン等の材質のフィルムを使用できる。また、フィルムは、光照射をフィルムを通してできることから、透明性を有することが好ましい。

- 支持フィルムの表面へのポジ型感光性樹脂層の形成は、通常、ポジ型感光性樹脂組成物を、ローラー、ロールコーター、グラビア、スプレー等の塗装法により、  
20 フィルム上に塗装し、乾燥を行って、水や有機溶剤を揮発させることにより、行われる。この乾燥の際、必要に応じて、塗布された組成物を加熱硬化しても良い。

支持フィルムの厚さは、通常5～100 $\mu$ m程度であり、ポジ型感光性樹脂層の厚さは、通常2～100 $\mu$ m程度である。

- ポジ型感光性ドライフィルムは、通常、基材表面に張り付けた後、支持フィルムを剥離することなく光照射し、次いで支持フィルムを剥離するか、又は支持フィルムを剥離後、光照射することにより、使用される。

## ポジ型感光性樹脂組成物及びポジ型感光性ドライフィルムの用途

本発明のポジ型感光性樹脂組成物及びポジ型感光性ドライフィルムは、可視光

線に対する感光性、貯蔵安定性等に優れており、一般に用いられている公知の感光性材料、例えば、塗料、インキ、接着剤、レジスト材、刷版材、情報記録材料、レリーフ像作製材料等の幅広い用途に好適に使用できる。

- レジスト材の具体例としては、例えば、フォトレジスト、ソルダーレジスト、
- 5 メッキレジスト等を挙げることができる。また、刷版材の具体例としては、例えば平板用製版材、凸版用製版材、オフセット印刷用P S板等を挙げることができる。

### パターン形成方法

- 10 本発明のポジ型感光性樹脂組成物及びポジ型感光性ドライフィルムは、ポジ型フォトレジストとして使用して、プリント基板等の基材上にパターン被膜を形成する場合に、好適に使用できる。

ポジ型感光性樹脂組成物を使用する本発明パターン形成方法は、(1) 基材上に、本発明ポジ型感光性樹脂組成物を塗装、乾燥して、ポジ型感光性樹脂被膜を

- 15 形成する工程、

(2) 該樹脂被膜上に、所望のパターンが得られるように可視光線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射する工程、

(3) 次いで、照射部のポジ型感光性樹脂被膜を現像処理により除去してレジストパターン被膜を形成する工程を含む。

- 20 上記工程(1)は、基材上に、ポジ型感光性樹脂組成物を、塗装、乾燥することによって、ポジ型感光性被膜を形成する工程である。

上記基材としては、電気絶縁性のガラスーエポキシ板、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム等のプラスチックフィルムやプラスチック板；これらのプラスチック板やプラスチックフィルムの表面に銅、アルミニウム

- 25 等の金属箔を接着することによって導電性被膜を形成したもの；銅、ニッケル、銀等の金属又は酸化インジウムー錫(I T O)に代表される導電性酸化物等の化合物を用いて真空蒸着、化学蒸着、メッキ等の方法で導電性被膜を形成したもの；スルーホール部を設けたプラスチック板やプラスチックフィルムの表面及びスルーホール部に導電性被膜を形成したもの；銅板等の金属板等が挙げられる。

上記樹脂組成物を基材に塗装する方法としては、例えば、ローラー塗装、ロールコーター塗装、スピンコーター塗装、カーテンロールコーター塗装、スプレー塗装、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷、スピン塗装等の方法を挙げることができる。

- 5 有機溶剤系又は水性のポジ型感光性樹脂組成物を基材上に塗装後、必要に応じてセッティング等を行った後、約 $50 \sim 130^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で乾燥を行うことによりポジ型感光性樹脂被膜を形成することができる。

形成された感光性樹脂被膜の膜厚は、乾燥膜厚で、約 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に約 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲であるのが好ましい。

- 10 工程(2)は、工程(1)で形成された樹脂被膜上に、所望のパターンが得られるように可視光線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射する工程である。上記照射により、ポジ型感光性樹脂被膜の感光部分の樹脂を分解せしめ、後の工程(3)により、所望のレジストパターン被膜を得ることができる。

露光に使用できる光源としては、従来から使用されているもの、例えば超高压、

- 15 高压、中压、低压の水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等の各光源により得られる光源を紫外カットフィルターによりカットした可視領域の光線や、可視領域に発振線を持つ各種レーザー等が使用できる。レーザー光源としては、アルゴンレーザー(発振線 $488 \text{ nm}$ )、又はYAGレーザーの第二高調波( $532 \text{ nm}$ )が、  
20 高出力で安定であるので、好ましい。

工程(3)は、工程(2)におけるポジ型感光性樹脂被膜の照射部を、現像処理により除去してレジストパターン被膜を形成する工程である。

上記現像処理は、液状現像処理により、好適に行うことができる。液状現像処理は、例えば、現像液を約 $10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは約 $15 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の液温度で  
25 約1分間 $\sim$ 60分間、好ましくは約2分間 $\sim$ 30分間吹き付けや浸漬して行われ、これにより被膜形成用樹脂層にパターンを形成させることができる。

該液状現像処理は、例えば、被膜形成用樹脂中に酸性基を含有させた場合にはアルカリ性現像液が使用でき、被膜形成用樹脂中に塩基性基を含有させた場合には酸性現像液が使用でき、樹脂中に親水性基を含有させた場合には水現像液が使

用でき、又被膜形成用樹脂が有機溶剤に溶解又は分散するものは有機溶剤現像液を使用することができる。

- アルカリ性現像液としては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、アンモニア、苛性ソーダー、苛性カリ、メタ珪酸ソーダー、メタ珪酸カリ、炭酸ソーダー、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の水性液が挙げられる。
- 10 酸性現像液としては、例えば、ギ酸、クロトン酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、塩酸、硫酸、硝酸、燐酸等の水性液が挙げられる。
- これらの現像液の酸性又はアルカリ性物質の濃度は、通常、約0.05～10重量%の範囲が好ましい。
- 有機溶剤としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン等の炭化水素系溶剤；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶剤；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチルビニルエーテル、ジオキサン、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ジエチレングルコールモノエチルエーテル等のエーテル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；ピリジン、ホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド等のその他の溶剤等が挙げられる。
- 20 かくして、工程（1）、（2）及び（3）により、所望のレジストパターン被膜が形成される。

ポジ型感光性ドライフィルムを使用する本発明パターン形成方法は、（1'）基材上に、本発明のポジ型感光性ドライフィルムを、該フィルムの感光性樹脂層が接するように張り付けることによって、ポジ型感光性樹脂被膜を形成し、必要

に応じて該ドライフィルムの支持フィルムを剥離する工程、

(2) 該被膜上に、所望のパターンが得られるように可視光線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射する工程、

- (3') 次いで、該ドライフィルムの支持フィルムを剥離していない場合はこれを剥離した後、照射部のポジ型感光性樹脂被膜を現像処理により除去してレジストパターン被膜を形成する工程を含む。

上記工程(1')は、基材上に、ポジ型感光性ドライフィルムを、支持フィルム上の感光性樹脂層が接するように張り付けることによって、ポジ型感光性樹脂被膜を形成する工程である。

- 10 基材は、前記の通りである。支持フィルムは、剥離してもしなくても良い。また、ドライフィルムを使用しているので、乾燥する必要はない。

工程(2)は、前記の通りである。

工程(3')は、工程(1')において該ドライフィルムの支持フィルムを剥離していない場合に、これを剥離する以外は、前記工程(3)と同じである。

- 15 かくして、工程(1')、(2)及び(3')により、所望のレジストパターン被膜が形成される。

本発明方法により形成されるパターン被膜は、非常に細密なパターンであり、コントラストも優れている。

- 20 本発明のパターン形成方法は、上記各工程を含むものであれば、種々の用途に合わせて適宜変更して、適用することができる。

- 上記用途としては、産業分野別には、例えば、電気部品、照明、電気素子、半導体、印刷回路、電子通信、電力等の電気系分野；計測、光学、表示、音響、制御、自動販売、信号、情報記録等の物理系分野；無機化学、有機化学、高分子化学、冶金、繊維等の化学・冶金・繊維系分野；分離・混合、金属加工、塑性加工、印刷、容器、包装等の処理・輸送系分野；農水産、食品、発酵、家庭用品、健康・娯楽等の生活用品系分野；機械工学系分野等が挙げられる。

上記電気系分野における具体例としては、例えば、ブラックマトリックス絶縁被膜形成方法、ビルドアップ法による絶縁被膜形成方法、ソルダーレジスト絶縁被膜形成方法、表示パネルの隔壁形成方法、表示パネルのブラックベルト形成方



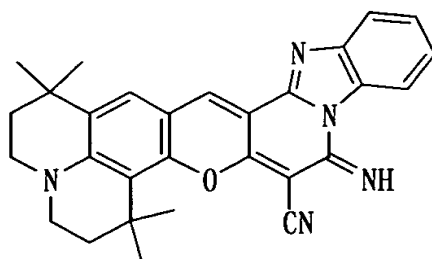
- 法、カラーフィルターの着色絶縁被膜形成方法、表示パネル蛍光体、ホログラムパターン、CDマスタリング、コイル等が挙げられる。物理系分野における具体例としては、例えば、光ファイバー加工、フロッピーディスク、磁気テープ、磁気カード、光学部品、電波吸収体等を挙げることができる。化学・冶金・繊維系
- 5 分野における具体例としては、例えば、ガラス、セメント、セラミック等の無機絶縁体等が挙げられる。処理・輸送系分野における具体例としては、例えば、印刷物、印刷原版、回折格子、マーキング、バーコード、マスク、フィルター、食刻、デフロスター、セメント加工、石材加工、繊維加工、プラスチック加工、ラベル等が挙げられる。生活用品系分野における具体例としては、例えば、担体、
- 10 化粧品、発酵工業等が挙げられる。また、機械工学系分野における具体例としては、例えばマイクロマシーン部品等が挙げられる。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。各例に
- 15 における部及び％は、いずれも重量基準である。

##### 実施例1 水性ポジ型感光性樹脂組成物Iの製造

- テトラヒドロフラン200部、p-ヒドロキシスチレン65部、n-ブチルアクリレート28部、アクリル酸11部及びアゾビスイソブチロニトリル3部の混合物を100℃で2時間反応させて得られた反応物を、1,500ccのトルエ
- 20 ン中に注ぎ込み、反応物を沈殿、分離した後、沈殿物を60℃で乾燥して分子量約5,200、ヒドロキシフェニル基含有量4.6モル/kgのアニオン性感光性樹脂を得た。次いで、この樹脂100部に、ジビニルエーテル化合物（ビスフェノール化合物1モルと2-クロロエチルビニルエーテル2モルとの縮合物）60部、NAI-105（商品名、みどり化学（株）製、光酸発生剤、スルホン酸
- 25 イミドエステル）10部、NKX-1595（商品名、日本感光色素社製、クマリン系光増感色素）1.5部、及び下記ベンゾピラン環縮合化合物1部を混合した。



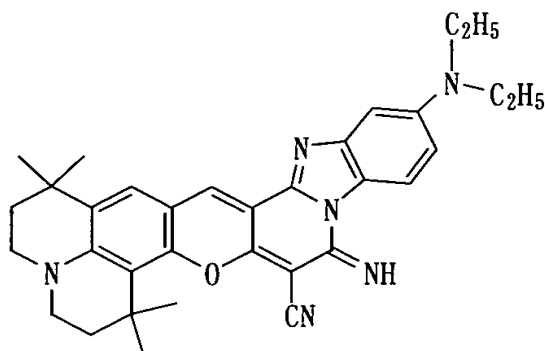
5

この混合物 100 部（固形分）当たり、トリエチルアミン 7 部を混合攪拌した後、脱イオン水中に分散して、固形分 15 % の水分散樹脂溶液である水性ポジ型感光性樹脂組成物 I を得た。

#### 実施例 2 水性ポジ型感光性樹脂組成物 II の製造

- 10 テトラヒドロフラン 200 部、p-ヒドロキシスチレン 65 部、ジメチルアミノエチルメタクリレート 18 部、n-ブチルアクリレート 17 部及びアゾビスイソブチロニトリル 3 部の混合物を 100℃ で 2 時間反応させて得られた反応物を、1,500 cc のトルエン中に注ぎ込み、反応物を沈殿、分離した後、沈殿物を 60℃ で乾燥して分子量約 5,000、ヒドロキシフェニル基含有量 4.6 モル / kg のカチオン性感光性樹脂を得た。次いで、この樹脂 100 部に、ジビニルエーテル化合物（ビスフェノール化合物 1 モルと 2-クロロエチルビニルエーテル 2 モルとの縮合物）60 部、NAI-105（商品名、みどり化学（株）製、光酸発生剤、スルホン酸イミドエステル）10 部、NKX-1595（商品名、日本感光色素社製、クマリン系光増感色素）1.5 部、下記ベンゾピラン環縮合
- 20 化合物 1 部及びシス-3-(p-トルエンスルホニルオキシ)-2-ピナノール 1 部を混合した。

25



この混合物 100 部（固形分）当たり、ヒドロキシ酢酸 7 部を混合攪拌した後、脱イオン水中に分散して、固形分 15 % の水分散樹脂溶液である水性ポジ型感光

性樹脂組成物IIを得た。

### 実施例3 有機溶剤系ポジ型感光性樹脂組成物IIIの製造

- 実施例1の混合物（トリエチルアミン及び水を混合する前の混合物）を、ジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解して、固形分30%の有機溶剤樹脂溶液である有機溶剤系ポジ型感光性樹脂組成物IIIを得た。

### 実施例4 有機溶剤系ポジ型感光性樹脂組成物IVの製造

実施例2の混合物（ヒドロキシ酢酸及び水を混合する前の混合物）を、ジエチレングリコールジメチルエーテルに溶解して、固形分30%の有機溶剤樹脂溶液である有機溶剤系ポジ型感光性樹脂組成物IVを得た。

### 10 比較例5 水性ポジ型感光性樹脂組成物Vの製造

実施例1の水性ポジ型感光性樹脂組成物Iの製造において、ベンゾピラン環縮合化合物を使用しない以外は、実施例1と同様にして、比較用の水性ポジ型感光性樹脂組成物Vを得た。

### 実施例5 ポジ型感光性ドライフィルムIの製造

- 15 ポリエチレンテレフタレートフィルムに、有機溶剤系ポジ型感光性樹脂組成物IIIを乾燥膜厚が20 $\mu$ mになるようにローラー塗装し、セッティングした後90℃で30分間加熱して、ドライフィルムIを製造した。

### 実施例6 ポジ型感光性ドライフィルムIIの製造

- 20 ポリエチレンテレフタレートフィルムに、有機溶剤系ポジ型感光性樹脂組成物IVを乾燥膜厚が20 $\mu$ mになるようにローラー塗装し、セッティングした後90℃で30分間加熱して、ドライフィルムIIを製造した。

### 実施例7

- 25 銅張り積層板の表面に、水性ポジ型感光性樹脂組成物Iを乾燥膜厚が6 $\mu$ mになるようにローラー塗装し、80℃で20分間乾燥させて、ポジ型感光性樹脂被膜を形成した。

アルゴンレーザー（発振線488nm）5mJ/cm<sup>2</sup>を、パターン状に、ポジ型感光性樹脂被膜表面から直接照射し、露光した。その後、100℃で、10分間加熱処理した。

次いで、アルカリ現像液（0.25%炭酸ナトリウム水溶液）に、25℃で6

0 秒間浸漬して露光部の樹脂被膜を現像処理した。

得られたレジストパターン被膜は、ライン／スペース＝ $100\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ のストライプ状に、良好にパターンニングされていた。

#### 実施例 8

- 5 銅張り積層板の表面に、水性ポジ型感光性樹脂組成物IIを乾燥膜厚が $6\mu\text{m}$ になるようにローラー塗装し、 $80^\circ\text{C}$ で20分間乾燥させて、ポジ型感光性樹脂被膜を形成した。

アルゴンレーザー（発振線 $488\text{nm}$ ） $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ を、パターン状に、ポジ型感光性樹脂被膜表面から直接照射し、露光した。その後、 $100^\circ\text{C}$ で、10

- 10 分間加熱処理した。

次いで、酸性現像液（1%酢酸水溶液）に、 $25^\circ\text{C}$ で60秒間浸漬して露光部の樹脂被膜を現像処理した。

得られたレジストパターン被膜は、ライン／スペース＝ $100\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ のストライプ状に、良好にパターンニングされていた。

- 15 実施例 9

銅張り積層板の表面に、ポジ型感光性ドライフィルムIの樹脂層が重なるように張り付け、次いでポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離して、ポジ型感光性樹脂被膜を形成した。

- 20 アルゴンレーザー（発振線 $488\text{nm}$ ） $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ を、パターン状に、ポジ型感光性樹脂被膜表面から直接照射し、露光した。その後、 $100^\circ\text{C}$ で、10分間加熱処理した。

次いで、アルカリ現像液（0.25%炭酸ナトリウム水溶液）に、 $25^\circ\text{C}$ で60秒間浸漬して露光部の樹脂被膜を現像処理した。

- 25 得られたレジストパターン被膜は、ライン／スペース＝ $100\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ のストライプ状に、良好にパターンニングされていた。

#### 実施例 10

銅張り積層板の表面に、ポジ型感光性ドライフィルムIIの樹脂層が重なるように張り付け、次いでポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離して、ポジ型感光性樹脂被膜を形成した。

アルゴンレーザー（発振線488nm）5mJ/cm<sup>2</sup>を、パターン状に、ポジ型感光性樹脂被膜表面から直接照射し、露光した。その後、100℃で、10分間加熱処理した。

次いで、酸性現像液（1%酢酸水溶液）に、25℃で60秒間浸漬して露光部の樹脂被膜を現像処理した。

得られたレジストパターン被膜は、ライン/スペース=100μm/20μmのストライプ状に、良好にパターンニングされていた。

#### 比較例1

実施例1において、水性ポジ型感光性樹脂組成物Iに代えて、水性ポジ型感光性樹脂組成物Vを使用する以外は、実施例1と同様に、ポジ型感光性樹脂被膜の形成、露光及び現像処理を行った。

得られたレジストパターン被膜は、微細なストライプ状とならず、パターンニングが不良であった。

15

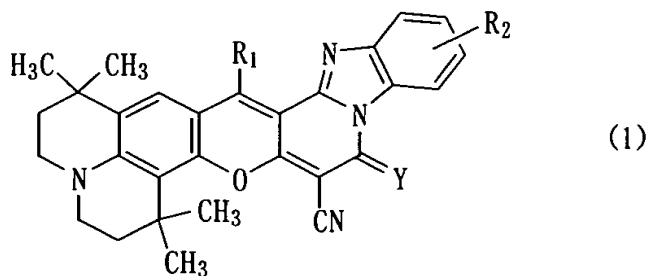
20

25

## 請求の範囲

1. (A) ポジ型感光性樹脂、  
(B) 光酸発生剤及び
- 5 (C) 波長480nm以上の可視光に対して光増感能を有するベンゾピラン環縮合化合物である光増感剤  
を含有するポジ型感光性樹脂組成物。
2. ポジ型感光性樹脂(A)が、酸不安定基でブロックされた、現像液に対して
- 10 溶解性の官能基を有する樹脂である請求項1に記載の組成物。
3. 上記官能基が、水酸基である請求項2に記載の組成物。
4. ポジ型感光性樹脂(A)が、カルボキシ基及び／又はヒドロキシフェニル
- 15 基を有する樹脂(a)であり、更にこれにエーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物(b)を併用する請求項1に記載の組成物。
5. 上記樹脂(a)100重量部に対して、上記不飽和化合物(b)約5～150重量部を併用する請求項4に記載の組成物。
- 20 6. 光酸発生剤(B)の使用割合が、上記樹脂(A)100重量部に対して、約0.1～40重量部である請求項1に記載の組成物。
7. 光増感剤(C)が、一般式(1)

25



- (式中、 $R_1$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、カルボキシ基又はカルボン酸エステル基を、 $R_2$ 水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、スルホキシ基又はハロゲン原子を、 $Y$ はNH又はOを、それぞれ示す。)で表されるベンゾピラン環縮合化合物である請求項1に記載の組成物。

8. 光増感剤(C)の使用割合が、上記樹脂(A)及び光酸発生剤(B)の合計量100重量部に対して、約0.1～10重量部である請求項1に記載の組成物。

- 10 9. (D)有機酸エステル(a)及び／又は架橋炭素環骨格を有し、該架橋炭素環上に水酸基が結合しており且つその水酸基が結合している炭素原子の隣接位の炭素原子に一般式(2)



- (式中、 $R_5$ は、アシル基、脂肪族炭化水素基、多環芳香族炭化水素基又は複素環基を示す。)で表されるスルホネート基を有する架橋炭素環化合物(b)である光酸増殖剤を、更に含有する請求項1に記載の組成物。

10. 有機溶剤系樹脂組成物である請求項1に記載の組成物。

- 20 11. 水性樹脂組成物である請求項1に記載の組成物。

12. 支持フィルムの表面に、請求項1に記載のポジ型感光性樹脂組成物を塗装、乾燥して、ポジ型感光性樹脂層を形成してなるポジ型感光性ドライフィルム。

- 25 13. (1) 基材上に、請求項1に記載のポジ型感光性樹脂組成物を塗装、乾燥して、ポジ型感光性樹脂被膜を形成する工程、

(2) 該樹脂被膜上に、所望のパターンが得られるように可視光線を、マスクを介して又は介さず直接に、照射する工程、

(3) 次いで、照射部のポジ型感光性樹脂被膜を現像処理により除去してレジス

トパターン被膜を形成する工程を含むことを特徴するパターン形成方法。

1 4. (1') 基材上に、請求項 1 2 に記載のポジ型感光性ドライフィルムを、  
該フィルムの感光性樹脂層が接するように張り付けることによって、ポジ型感光  
5 性樹脂被膜を形成し、必要に応じて該ドライフィルムの支持フィルムを剥離する  
工程、

(2) 該被膜上に、所望のパターンが得られるように可視光線を、マスクを介し  
て又は介さず直接に、照射する工程、

(3') 次いで、該ドライフィルムの支持フィルムを剥離していない場合はこれ  
10 を剥離した後、照射部のポジ型感光性樹脂被膜を現像処理により除去してレジス  
トパターン被膜を形成する工程を含むことを特徴するパターン形成方法。

15

20

25



## 要 約 書

本発明は、（A）ポジ型感光性樹脂、（B）光酸発生剤及び（C）波長480 nm以上の可視光に対して光増感能を有するベンゾピラン環縮合化合物である光増感剤を含有するポジ型感光性樹脂組成物、

5 支持フィルム表面に該感光性樹脂組成物を塗装、乾燥して感光性樹脂層を形成してなるポジ型感光性ドライフィルム

及び該樹脂組成物又はドライフィルムを用いたパターン形成方法を提供するものである。

10

15

20

25

5576278.4